# JC06 Rec'd PCT/PTO 0.5 MAY 2005

Japanese Laid-Open Patent Publication No. 9-194487

# [Abstract]

[Objective] To provide electric charge transporting material for an organic electroluminescent element that exerts high-intensity light with a low voltage.

[Means for Solving the Problems] Various types of silacyclopentadiene derivatives as electric charge transporting materials.

#### [Claims]

[Claim 1] A silacyclopentadiene derivative represented by the following formula 1:

## [Formula 1]

$$R_3$$
 $R_2$ 
 $R_4$ 
 $X$ 
 $Si$ 
 $Y$ 

(In the formula, X and Y independently represent a saturated or unsaturated hydrocarbon group of one to six carbons, alkoxy group, alkenyloxy group, alkinyloxy group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted hetero ring, or a structure in which X and Y are bonded together for forming a saturated or unsaturated ring, R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> independently represent hydrogen, halogen, substituted or unsubstituted alkyl group of one to six carbons, alkoxy group, aryloxy group, perfluoroalkyl group, perfluoroalkoxy group, amino group, alkylcarbonyl group, arylcarbonyl group, azo group, alkoxycarbonyl group, arylcarbonyloxy group, alkylcarbonyloxy group, arylcarbonyloxy group, sulfinyl group, sulfonyl group, sulfanyl group, silyl group, carbamoyl group, aryl group, hetero-ring group, alkenyl group, alkynyl

group, nitro group, formyl group, nitrozo group, formyloxy group, isocyano group, cyanate group, isocyanate group, thiocyanate group, isothiocyanate group, or cyano group, or as located in an adjacent manner, a structure in which a substituted or unsubstituted ring is condensed. (However, if  $R_1$  and  $R_4$  are phenyl groups, X and Y are not an alkyl group and a phenyl group. If  $R_1$  and  $R_4$  are thienyl groups, X and Y cannot be monovalent hydrocarbon groups and  $R_1$  and  $R_3$  cannot be alkyl groups, aryl groups, alkenyl groups, or fatty groups in which  $R_1$  and  $R_3$  are bonded together for forming a ring, at the same time. If  $R_1$  and  $R_4$  are silyl groups, each of  $R_1$ ,  $R_3$ , X, and Y is not a monovalent hydrocarbon group of one to six carbons or a hydrogen atom, independently. If a benzene ring is condensed in  $R_1$  and  $R_3$ , X and Y are not an alkyl group and a phenyl group.)

[Claim 2] A silacyclopentadiene derivative represented by the following formula 2:

[Formula 2]

(In the formula, X and Y independently represent a saturated or unsaturated hydrocarbon group of one to six carbons, alkoxy group, alkenyloxy group, alkinyloxy group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted hetero ring, or a structure in which X and Y are bonded together for forming a saturated or unsaturated ring,  $R_5$  to  $R_8$  independently represent hydrogen, fluorine, chlorine, substituted or unsubstituted alkyl group of one to six carbons, alkoxy group, perfluoroalkyl group, perfluoroalkoxy group, dialkylamino group, diarylamino group, silyl group,

aryl group, hetero ring group, or cyano group, or as located in an adjacent manner, a structure in which a substituted or unsubstituted ring is condensed. (However, if  $R_5$  and  $R_6$  are phenyl groups, X and Y are not an alkyl group and a phenyl group. If  $R_5$  and  $R_6$  are thienyl groups, X and Y cannot be monovalent hydrocarbon groups and  $R_6$  and  $R_7$  cannot be alkyl groups, aryl groups, alkenyl groups, or fatty groups in which  $R_6$  and  $R_7$  are bonded together for forming a ring, at the same time. If  $R_5$  and  $R_6$  are silyl groups, each of  $R_6$ ,  $R_7$ , X, and Y is not a monovalent hydrocarbon group of one to six carbons or a hydrogen atom, independently. If a benzene ring is condensed in  $R_5$  and  $R_6$ , X and Y are not an alkyl group, a phenyl group, and halogen.)

[Claim 3] A silacyclopentadiene derivative represented by the following formula 3:

### [Formula 3]

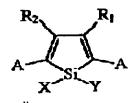
$$R_{12}$$
 $R_{10}$ 
 $R_{10}$ 
 $R_{10}$ 

(In the formula, Z and W independently represent a saturated or unsaturated hydrocarbon group of one to six carbons, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted hetero ring, or a structure in which Z and W are bonded together for forming a saturated or unsaturated ring,  $R_9$  to  $R_{12}$  independently represent a substituted or unsubstituted alkyl group of one to six carbons, perfluoroalkyl group, diarylamino group, silyl group, aryl group, or hetero ring group, or as located in an adjacent manner, a structure in which a substituted or unsubstituted ring is condensed. (However, if  $R_9$  and  $R_{12}$  are phenyl groups, Z and W are not an alkyl group or a phenyl group. If  $R_9$  and

 $R_{12}$  are thienyl groups, Z and W cannot be monovalent hydrocarbon groups and  $R_{10}$  and  $R_{11}$  cannot be alkyl groups, aryl groups, or fatty groups in which  $R_{10}$  and  $R_{11}$  are bonded together for forming a ring, at the same time. If  $R_9$  and  $R_{12}$  are silyl groups, each of  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ , Z, and W is not a monovalent hydrocarbon group of one to six carbons or a hydrogen atom, independently. If a benzene ring is condensed in  $R_9$  and  $R_{10}$ , Z and W are not an alkyl group and a phenyl group.)

[Claim 4] A silacyclopentadiene derivative represented by the following formula 4:

# [Formula 4]

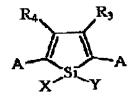


(In the formula, A represents a zinc halide or a zinc halide complex, X and Y independently represent a saturated or unsaturated hydrocarbon group of one to six carbons, alkoxy group, alkenyloxy group, alkinyloxy group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted hetero ring, or a structure in which X and Y are bonded together for forming a saturated or unsaturated ring,  $R_1$  and  $R_2$ independently represent hydrogen, halogen, substituted or unsubstituted alkyl group of one to six carbons, alkoxy group, aryloxy group, perfluoroalkyl group, perfluoroalkoxy group, amino group, alkylcarbonyl group, arylcarbonyl group, alkoxycarbonyl group, aryloxycarbonyl group, azo group, alkylcarbonyloxy group, arylcarbonyloxy group, alkoxycarbonyloxy group, aryloxycarbonyloxy group, alkoxycarbonyloxy group, aryloxycarbonyloxy group, sulfinyl group, sulfinyl group, sulfonyl group, sulfanyl group, silyl

group, carbamoyl group, aryl group, hetero-ring group, alkenyl group, alkynyl group, nitro group, formyl group, nitrozo group, formyloxy group, isocyano group, cyanate group, isocyanate group, thiocyanate group, isothiocyanate group, or cyano group, or a structure in which a substituted or unsubstituted ring is condensed.

[Claim 5] A silacyclopentadiene derivative represented by the following formula 5:

[Formula 5]



(In the formula, A represents a zinc halide or a zinc halide complex, X and Y independently represent a saturated or unsaturated hydrocarbon group of one to six carbons, alkoxy group, alkenyloxy group, alkinyloxy group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted hetero ring, or a structure in which X and Y are bonded together for forming a saturated or unsaturated ring, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> independently represent hydrogen, fluorine, chlorine, substituted or unsubstituted alkyl group of one to six carbons, alkoxy group, perfluoroalkyl group, perfluoroalkoxy group, dialkylamino group, diarylamino group, silyl group, aryl group, hetero-ring group, or cyano group, and may be a structure in which a substituted or unsubstituted ring is condensed.

[Claim 6] A silacyclopentadiene derivative represented by the following formula 6:

[Formula 6]

(In the formula, A represents a zinc halide or a zinc halide complex, X and Y independently represent a saturated or unsaturated hydrocarbon group of one to six carbons, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted hetero ring, or a structure in which X and Y are bonded together for forming a saturated or unsaturated ring,  $R_5$  and  $R_6$  independently represent a substituted or unsubstituted alkyl group of one to six carbons, perfluoroalkyl group, diarylamino group, silyl group, aryl group, or hetero-ring group and may be a structure in which a substituted or unsubstituted ring is condensed.

(3)

# **特開平9-194487**

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

最終買に統へ	(全28頁)	Ü	<b>R項の数</b> 12	未請求 請求項の数12	春香語光			
			33/52	H05B			33/52	H05B
	316A		2/00	G03G		316	2/00	G03G
	>		7/12				7/12	
	œ		2/10				1/10	
	24		2/08	C07F			2/08	C07F
技術表示箇別				FΙ	庁内整理番号	戲別記号		(51) Int.CL.
		l						

(22) 出際日 (22)	<b>养顧平8</b> —21845 平成 8 年(1996) 1 月12日	(71) 出題人 000002071 チッソ称之 大阪府大島 (72) 発明者 内田 学 神奈川県村 (72) 発明者 長輝 男身 神奈川県村 (72) 発明者 古川 顧利 神奈川県村	(71)出題人 000002071 チッツ株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 名22号 (72)発明者 内田 学 神奈川県被抗市金沢区乙紬町10番 2 号 (72)発明者 泉陽 男兵 神奈川県被抗市金沢区乙紬町10番 2 号 (72)発明者 古川 銀治 林奈川県後城市金沢区乙紬町10番 2 号 (72)発明者 古川 銀治 林奈川県後城賀市人里英 1 丁目16番 7 号 (72)発明者 五尾 磐平
		(74)代理人	对都府京都市上京区河原町丸太町上ル出水 町 (14)代理人 弁理士 野中 克彦 最終頁に続く

(54) [発明の名称] シランクロベンタジエン誘導体

(57)【要約】

4顕短上低低圧で高輝度な発光が得られる有機電界発光 素子用の電荷輸送用材料を提供する。

8丁川の地の種は石町ややがます。 (数決手段)、「動荷輸送用材料としての各種シランクロベッジエン誘導体。

【特許請求の範囲】

【韒求項1】 下記化1で表されるシランクロペンタジ エン誘導体. 【化1】

ゲン、 置換もしくは無置換の炭素数 1 から6 までのアル 基、アルケニル基又はR,とR,が結合して環を形成する 脂肪族基を同時に満たさない構造であり、R<sub>1</sub>及びR<sub>4</sub>が [式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6ま た構造であり、R1~R1は、それぞれ独立に水紫、ハロ キル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオ アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコ 基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニル ル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、ア アノ基または隣接した場合には置換もしくは無置換の環 が縮合した構造である(但し、R,及びR,がフェニル基 く、R1及びR,がチエニル苺の場合、X及びYは、一価 アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしく は無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環 XはXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形成し オキシ基、アルコキシカルポニルオキシ基、アリールオ キシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニ チオシアネート基、イソチオシアネート基、もしくはシ の場合、X及びYは、アルキル基及びフェニル基ではな シリル基の場合、R2、R3、X及びYは、それぞれ独立 に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子でな く、R1及びR2でベンゼン環が縮合した構造の場合、X 【請求項2】 下記化2で表されるシラシクロペンタジ キシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アソ での飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、 ロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、 およびYは、アルキル基及びフェニル基ではない)。] 基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、 リール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基 ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ **炭化水素基を、R₂及びR₃は、アルキル基、アリール** エン誘導体

「式中、X及びYは、それぞわ独立に炭素数1かららまでの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、電換もしくは無置換のアリール基、電摘もしくは無置換のアリール基、電換もしくは不飽和の環を形成し又はXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形成し

換の環が縮合した構造(但し、R。及びR。がフェニル基 脂肪族基を同時に満たさない構造を示し、Re及びReが に、 炭素数 1から6の一価炭化水素基もしくは水素原子 合、XおよびYは、アルキル基、フェニル基及びハロゲ た構造であり、Ro~Roは、それぞれ独立に水素、ファ 衆、塩衆、超換もしくは無置換の改素数1から6までの しくはシアノ基又は隣接した場合には置換もしくは無置 基、アルケニル基又はReとRyが結合して環を形成する シリル基の場合、Ro、Ro、X及びYは、それぞれ独立 パーフルオロアルコキシ苺、ジアルキルアミノ苺、ジア リールアミノ基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基も の場合、X及びYは、アルキル基及びフェニル基ではな く、R。及びR。がチエニル描の場合、X及びYは、一面 アルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基 **荧化水素基を、R<sub>6</sub>及びR₁は、アルキル基、アリール** でなく、R。及びR。たベンボン環が縮合した構造の場 /ではない).

【請求項3】 下記化3で装されるシラシクロペンタジ こン熱導体

びWは、一価炭化水紫基を、R10及びR11は、アルキル 置換のアリール基、置換もしくは無配換のヘテロ環又は での飽和もしくは不飽和の灰化水紫苺、配換もしくは無 もしくはヘテロ環基又は隣接した場合には置換あるいは 基、アリール基又はR10とR11が結合して環を形成する 独立に、炭素数1から6の一価炭化水紫基又は水紫原子 |式中、Z及びWは、それぞれ独立に炭素数1から6ま 換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオロア ルキル基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基 い基ではなく、Rg及びR12がチエニル基の場合、Z及 脂肪族基を同時に満たさない構造を示し、R。及びR11 無置換の環が縮合した構造(但し、R。及びR12がフェ ニル基の場合、Z及びWは、アルキル基もしくはフェニ がシリル基の場合、R10、R11、Z及びWは、それぞれ ではなく、Ro及びRioでベンゼン環が協合している場 ZとWが結合して飽和または不飽和の環を形成した相 造、Rg~R12は、それぞれ独立に、囮換あるいは無置 合、Z及びWは、アルキル基及びフェニル基ではな

ハ・」 【前本項4】 下記化4で表されるンランクロベンタジ エン誘導体.

:式中、Aは、ハロゲン化亜鉛もしくはハロゲン化亜鉛 ロ環又はXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形 キル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオ アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコ ソチオシアネート基もしくはシアノ若または重換もしく 鉛体を示し、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から 6.またの飽布もしくは不飽和の数化水素麹、 アルコキツ **善、アルケニルオキシ茲、アルキニルオキシ基、置換も** しくは無価数のアリーヶ袖、画換もしくは無画数のヘテ 成した構造、RI及びRiは、それぞれ独立に水素、ハロ ゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアル キシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アン 蕗、アルキルカルボニルオキシ鸛、アリールカルボニル オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオ キシカルボニルオキシ苺、アルコキシカルボニルオキシ 基、アリールオキシカルボニルオキシ蓋、スルフィニル **基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環 茜、アルケニル葢、アルキニル蕃、ニトロ葢、ホルミル 茜、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シ** 【請求項5】 下記化5で表されるシランクロベンタジ ロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、 スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル アネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、 は無置換の環が縮合した構造である).]

[式中、Aは、ハロゲン化亜鉛あるいはハロゲン化亜鉛 留体を示し、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から 6までの飽行もしくは不飽名の数代大素基、アルコキツ 基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換も しくは無理数のアリール路、置数もしくは無理数のヘテ ロ環又はXとYが結合して飽和または不飽和の環を形成 素、塩素、置換あるいは無置換の炭素数 1 から6 g での シアノ基を示し、置換もしくは無置換の環が縮合した構 パーフルオロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジア した構造、Rg及びRiは、それぞれ独立に水素、フッ アルキル茜、アルコキシ茜、パーフルオロアルキル葢、 リールアミノ基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、 強でも良い。]

【簡求項6】 下配化6で扱されるシラシクロペンタジ

[46]

アルキル基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール 基、ヘテロ環基又は重換もしくは無置換の環が縮合した KはXとYが結合して飽和または不飽和の環を形成した ■換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオロ 式中、Aは、ハロゲン化亜鉛あるいはハロゲン化亜鉛 指体を示し、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から は無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環 着道、R。及びR。は、それぞれ独立に、冒救もしくは無 6までの館泊もしくは不飽名の炭化水紫湖、画域もしく 精造でも良い. ]

るシラン誘導体を反応させ、その後塩化亜鉛もしくは塩 【請求項7】 下配化7で表されるアセチレン誘導体に アルカリ金属錯体を反応させ、ついで下配化8で装され 化亜鉛鎖体を反応させることを特徴とする間求項4記載 のションクロペンタジエン誘導体の製造法



式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6ま またはXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形成 した構造、Ri及びRiは、それぞれ独立に水素、ハロゲ ン、置換あるいは無置換の炭素数 1 かららまでのアルキ **小猫、アルコキシ猫、アリールオキシ麺、パーフルオロ** ルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキ **基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニル** オキシ萄、アルコキシカルボニルオキシ萄、アリールオ キシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニ **ル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、ア** チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアノ基又 アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、冒換もしく は無間抜のアリード格、間抜もしへは無間抜のヘテロ現 アルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、ア は国換もしくは無国数の環が縮合した構造でも良い。」 での飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキツ基、 ノール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、 ニトロ茜、ホルミル茜、ニトロソ語、ホルミルオキシ 基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基 シカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アン

式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、ターシャリ

- ブチル着もしくはアリール着を示す。]

しくは塩化亜鉛鎖体を反応させることを特徴とする請求 【請求項8】 下記化9で表されるアセチレン誘導体に アルカリ金属鉛体を反応させ、ついで下配化10で表さ れるシラン誘導体を反応させ、その後さらに塩化亜鉛も 項5記載のシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。



でのアルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル **基、シアノ基または置換もしくは無置換の環が縮合した** [式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6ま アルケニルオキシ基、アルキコルオキシ基、置換もしく は無理技のアリール格、種換もしくは無価技のヘテロ現 またはXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形成 フッ紫、塩紫、直換もしくは無面換の炭素数1かららま ジアリールアミノ苺、シリル苺、アリール苺、ヘテロ環 基、パーフルオロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、 での飽和もしくは不飽和の数化水素器、アルコキツ器、 した構造であり、Ra及びRaは、それぞれ独立に水素、 情遊でも良い。〕

[式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、ターシャリ 【前求項9】 下配化11で表されるアセチレン誘導体 にアルカリ金属鎖体を反応させ、ついで下配化12で表 は塩化亜鉛蜡体をさらに反応させることを特徴とする請 されるシラン誘導体を反応させ、その後塩化亜鉛もしく **求項 6 記載のシラシクロペンタジエン誘導体の製造法**、 -ブチル基あるいはアリール基を示す。]



[式中、Aは、ハロゲン化亜鉛もしくはハロゲン化亜鉛 間体を示し、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から Xは、XとYが結合して飽和または不飽和の環を形成し た構造、R。及びR。は、それぞれ独立に、置換あるいは ル基あるいはヘテロ環基を示すか、あるいは置換あるい は無理技のアリール基、直換もしくは無重技のヘテロ環 無置換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオ ロアルキル基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリー 6までの飽和もしくは不飽和の政化大業基、直換もしく は無遺換の環が縮合しても良い。」

[4L12]

特開平9-194487

(4)

[式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、ターシャリ ジエン誘導体に下配化13で表されるハロゲン化物を反 【請求項10】 請求項7で示されるシランクロペンタ **応させることを特徴とするシラシクロペンタジエン誘導** ーブチル基あるいはアリール基を示す。] 体の製造法 [413]

(式中、Xは、塩無、臭素又はヨウ素を表し、Rは、ハ 基、アリールオキシカルボニル基、スルフィニル基、ス ロゲン、置換もしくは無調換の炭素数1から6までのア **ウキル樹、パーコルオロアラキル樹、アルキルカウボ**1 り樹、アリーレカルボニア樹、アルコキンカルボニア **基、ヘテロ環基、アルケニル基又はアルキニル基を示** レフォニル基、スルファニル基、シリル基、アリール

【酢求項11】 酢求項8で示されるシランクロベンタ ジエン誘導体に下記化14で表されるハロゲン化物を反 **朽なせることを特徴とするシラシクロペンタジエン核等** 

[化14]

(式中、Xは、塩素、奥素又はヨウ素を表し、Rは、フ »素、塩株、置換もしくは無置換の炭素数1から6まで のアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリル基、ア Jール基又はヘテロ環絡を示す)

ジエン誘導体に下配化15で衰されるハロゲン化物を反 【請求項12】 請求項9で示されるシランクロペンタ **古させることを特徴とするシラシクロベンタジエン誘導** 本の製造法。

(化15)

(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ紫を表し、Rは、電 パーフルオロアルキル基、シリル基、アリール基又はヘ 換もしくは無置核の炭素数1から6までのアルキル基 テロ環塞を示す)

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、シランクロベンタ 00011

/エン誘導体に関する。さらに詳しくは電界発光(Eし という)素子等に使用されるシラシクロベンタジエン誘 導体に関する。 [0002]

度な平面ディスプレイの候補として有機EL素子が注目 され、その研究開発が活発化している。有機EL素子は 【従来の技術とその問題点】近年、これまでにない高輝

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-087616

(43) Date of publication of application: 31.03.1997

(51)Int.CI.

CO7F 7/08 CO7F CO7F C07F H05B 33/14

(21)Application number: 08-090271

19.03.1996

(71)Applicant: CHISSO CORP

(72)Inventor: UCHIDA MANABU **IZUMISAWA YUSHO** 

**FURUKAWA KENJI** TAMAO KOHEI

YAMAGUCHI SHIGEHIRO

(30)Priority

(22)Date of filing:

Priority number: 07203763

Priority date: 17.07.1995

Priority country: JP

# (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING SILACYCLOPENTADIENE **DERIVATIVE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic electroluminescent element capable of providing light emission of a high brightness at a low voltage due to the excellence in electron transporting properties and useful as a full color flat panel display, etc., by using a specific silacyclopentadiene derivative as a component, etc., of a charge transporting layer.

SOLUTION: This compound is represented by the formula [X and Y are each a 1-6C (un)saturated hydrocarbon group, an alkoxy, a (substituted)aryl, etc.; R1 to R4 are each H, a halogen, a (substituted)1-6C alkyl, an alkoxy, etc.] [e.g. 1,1-dimethyl-2,5-bis(2trifluoromethylphenyl)-3,4-diphenylcyclopentadiene] as a component, etc., of a charge transporting layer, a luminous layer or a positive hole blocking layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.01.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

# (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号

特開平9-87616

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int. C1.6		識別詞	记号 庁内整	理番号	FΙ			技術表示箇所
C 0 9 K	11/06		9280 —	4 H	C 0 9 K	11/06	Z	
C 0 7 F	7/08				C 0 7 F	7/08	R	
	7/10					7/10	R	
	7/12					7/12	V	
	7/18					7/18	R	
	審査請求	未請求	請求項の数 5	F D			(全13頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-90271

(22)出願日 平成8年(1996)3月19日

(31) 優先権主張番号 特願平7-203763 (32)優先日 平7(1995)7月17日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年3月13日 社 団法人日本化学会発行の「日本化学会第70春季年会199 6年講演予稿集▲ I I ▼」に発表

(71)出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 内田 学

神奈川県横浜市金沢区乙舳町10番2号

(72)発明者 泉澤 勇昇

神奈川県横浜市金沢区乙舳町10番2号

(72)発明者 古川 顕治

神奈川県横須賀市久里浜1丁目16番7号

(72)発明者 玉尾 皓平

京都府京都市上京区河原町丸太町上ル出水

(74)代理人 弁理士 野中 克彦

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】シラシクロペンタジエン誘導体を用いた有機電界発光素子

# (57)【要約】

【課題】 電子輸送性に優れ、低電圧、高発光効率な有 機EL素子の提供。

【解決手段】 一般式 [化1] で表されるシラシクロペ ンタジエン誘導体を用いた電界発光素子。

# 【化1】

$$R_4$$
 $X$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $X$ 

(式中、X及びYは、独立に炭素数1~6の炭化水素基 等、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は、水素、ハロゲン、炭素数 1~6のア ルキル基等で、又はそれらが隣接した場合は(無)置換 の環が縮合した構造。)

【効果】 課題を実用的に解決し、フルカラーのフラッ トパネルディスプレーへの適用可能。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式[化1]で表されるシラシクロペ ンタジエン誘導体を用いた電界発光素子。

【化1】

(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6ま 10 での飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、 アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ 基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無 置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和又は不飽和の 環を形成した構造であり、R、~R4は、それぞれ独立 に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から 6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ 基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ 基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボ ニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカル 20 ボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリ ールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ 基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル 基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カル バモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、 アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホ ルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシ アネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基 もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無 置換の環が縮合した構造である。)

【請求項2】 請求項1記載のシラシクロペンタジエン 誘導体のうち少なくとも1種を電荷輸送層の成分として 用いたことを特徴とする電界発光素子。

【請求項3】 請求項1記載のシラシクロペンタジエン 誘導体のうち少なくとも1種を発光層の成分として用い たことを特徴とする電界発光素子。

請求項1記載のシラシクロペンタジエン 【請求項4】 誘導体のうち少なくとも1種を正孔阻止層の成分として 用いたことを特徴とする電界発光素子。

【請求項5】 一般式[化2]で表されるシラシクロペ 40 ンタジエン誘導体を正孔阻止層の成分として用いたこと を特徴とする電界発光素子。

【化2】

$$R_{4}$$
 $R_{5}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 

(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6ま 50

での飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、 アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換若しく は無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環 を示し、R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>は、それぞれ独立に水素、ハロゲ ン、炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、 パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、 アミノ基、ニトロ基、アルキルカルポニル基、アルコキ シカルボニル基、ホルミル基、ニトロソ基、アゾ基、ア ルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキ シ基、ホルミルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニ ル基、スルファニル基、シリル基、イソシアノ基、カル パモイル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシ アネート基、イソチオシアネート基、アリール基、アル ケニル基、アルキニル基若しくはシアノ基又は隣接した 場合には置換若しくは無置換の環が縮合しても良い。) 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電界発光 (EL) 素子に関するもので、詳しくはシラシクロペンタジエン 誘導体を用いたEL素子に関するものである。

[0002]

30

【従来の技術とその問題点】近年、これまでにない高輝 度な平面ディスプレイの候補として有機EL素子が注目 され、その研究開発が活発化している。有機EL素子は 有機発光層を2つの電極で挟んだ構造であり、陽極から 注入された正孔と陰極から注入された電子とが発光層中 で再結合して光を発する。用いられる有機材料には低分 子材料と高分子材料があり、共に高輝度のEL素子がで きることが示されている。このような有機EL素子には 2つのタイプがある。1つは、タン(C.W. Tang)らによ って発表された蛍光色素を電荷輸送層中に添加したもの (ジャーナルオプジアプライドフィジックス(J. Appl. Ph ys.),65,3610(1989))、もう1つは、蛍光色素を単独に 用いたものである(例えば、ジャパニーズジャーナルオ プジアプライドフィジックス(Jpn. J. Appl. Phys.), 27, L2 69(1988)に記載されている素子)。後者の素子では、蛍 光色素が電荷の1つである正孔のみを輸送する正孔輸送 層および/あるいは電子のみを輸送する電子輸送層と積 層しているような場合に発光効率が向上することが示さ れている。有機EL素子に使用される正孔輸送材料は、 トリフェニルアミン誘導体を中心にして多種多様の材料 が知られているにも関わらず、電子輸送材料は少ない。 また、既存の電子輸送材料は、既存の正孔輸送材料、例 えば、N, N'ージフェニルーN, N'ージ(3-メチ ルフェニル) - 4, 4' -ジアミノピフェニル (TP D) に比べ電荷の輸送能力が低く、有機EL素子に使用 した場合、性能が用いた電子輸送材料により制限され十 分な素子の特性を引き出すことができなかった。このよ うな電子輸送材料の具体例としてオキシン誘導体の金属 錯体(特開昭59-194393などに記載のもの)、

 $2 - (4 - \forall 7x = 1) - 5 - (4 - tert - \forall 7x = 1)$ フェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール (PBD) などが知られている。前者は、比較的低電圧で有機EL 素子を駆動させることができるが、まだ十分ではなく、 また、自身の発光が緑色であるため青色の発光を得るこ とが困難である。後者を電子輸送層として用いた例とし て前記の有機EL素子 (Jpn. J. Appl. Phys., 27, L269(198 8)) がある。しかし、結晶化を起こしやすいなど、薄膜 の安定性に乏しいことが指摘され、オキサジアゾール環 を複数持つ化合物が開発された(日本化学会誌,11,1540 10 (1991)、特開平6-145658、特開平6-9294 7、特開平5-152072、特開平5-20201 1、特開平6-136359などに記載のもの)。しか しながら、これらにおいても駆動電圧が高いなどの実用 上充分な性質を有していなかった。他の化合物系とし て、キノキサリン誘導体が報告されている(特開平6-207169)。2量化させることにより分子量が増大 し薄膜の安定性が向上しているが、これらにおいても駆 動電圧が高く実用化には十分ではなかった。有機EL素 子に用いられる電子輸送材料の特性としては、何よりも まず電子輸送能に優れている必要があり、電子輸送能に 優れた材料を使用することにより有機EL素子の効率を 高めることが予測される。一方、シラシクロペンタジエ ン誘導体の最近の報告例としては、特開平7-1794 77に示されているものがあるが、π電子共役系有機ポ リマーへの応用を意図した反応性中間体に関するもので 本発明とは異なる。また、チオフェンとの共重合体の例 も特開平6-166746に示されているが、これらの 化合物は吸収波長及び発光波長が長く有機EL素子の電 子輸送材料としては不向きであった。また、シラン誘導 体を有機EL素子に利用した例として、特開平5-34 3184、特開平6-124784、特開平6-234 968、特開平6-293778、特開平6-3258 71、特開平7-11244があるが、ここに示されて いる有機シラン化合物にはシラシクロペンタジエン環は 含まれておらず、電子輸送性の記述もなく、実際に使用 されている例も正孔輸送材料あるいは発光層と陰極との 密着性向上のための界面層としての使用であり、電子輸 送材料としては全く記述されていない。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】そこで、この問題を解決し、低電圧、高発光効率な有機EL素子を見いだすべく鋭意検討した結果、シラシクロペンタジエン誘導体を有機EL素子に用いた場合、上記問題点が解決されることを見いだし本発明を完成した。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)、 (2)、(3)、(4)ないし(5)の各構成を有す る。

【0005】(1)一般式[化3]で表されるシラシク 50 アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換若しく

ロペンタジエン誘導体を用いた電界発光素子。 【化3】

$$R_3$$
 $R_2$ 
 $R_4$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $Y$ 

(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6ま での飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、 アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ 基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無 置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和又は不飽和の 環を形成した構造であり、R、~R₄は、それぞれ独立 に水素、ハロゲン、置換若しくは無置換の炭素数1から 6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ 基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ 基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボ ニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカル ボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリ ールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ 基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル 基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カル バモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、 アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホ ルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシ アネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基 もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無 置換の環が縮合した構造である。)

【0006】(2)前記(1)記載のシラシクロペンタジエン誘導体のうち少なくとも1種を電荷輸送層の成分として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【0007】(3)前記(1)記載のシラシクロペンタジエン誘導体のうち少なくとも1種を発光層の成分として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【0008】(4)前記(1)記載のシラシクロペンタジエン誘導体のうち少なくとも1種を正孔阻止層の成分として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【0009】(5)一般式[化4]で表されるシラシクロペンタジエン誘導体を正孔阻止層の成分として用いた 40 ことを特徴とする電界発光素子。

【化4】

$$R_{4}$$
 $R_{5}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{2}$ 

(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケールオキシ基、アルキールオキシ基、関格若しく

は無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環を示し、R<sub>1</sub> ~R<sub>8</sub> は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、炭素数 1 から 6 までのアルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロソ基、アソ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、ホルミルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、イソシアノ基、カルパモイル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシ 10アネート基、イソチオシアネート基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基若しくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合しても良い。)

【0010】本発明について以下に詳述する。本発明で 用いられるシラシクロペンタジエン誘導体の例としては 以下のものがあげられる。

- 1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシ ラシクロペンタジエン
- 1, 1 ジエチル 2, 3, 4, 5 テトラキス (2 メチルフェニル) シラシクロペンタジエン
- 1, 1-ジイソプロピルー2, 3, 4, 5-テトラキス (3-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン
- 1-xチル-1-xチル-2, 3, 4, 5-テトラキス (4-x チルフェニル) シラシクロペンタジエン
- 1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス (3--エチルフェニル) シラシクロペンタジエン
- 1-メチル-1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス (4-エチルフェニル) シラシクロペンタジエン
- 1, 1-ジメチルー2, 5-ピス (3-メチルフェニ
- ル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
- 1, 1-ジ (4-トルイル) -2, 5-ピス (4-メチルフェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
- 1-シラシクロヘキサン-1-スピロ-2', 5'-ジ (2-ピフェニル) -3', 4'-ジフェニル-1'- 40 シラシクロペンタジエン
- 1-シラシクロペンタン-1-スピロ-2', 5'-ジ (3-ピフェニル) -3', 4'-ジフェニル-1'-シラシクロペンタジエン
- 9-シラフルオレン-9-スピロ-2', 5'-ジ(4 ピフェニル) -3', 4'-ジフェニル-1'-シラシクロペンタジエン

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-フルオロフェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

- 1, 2-ピス (1-メチル-2, 5-ピス (3-メトキシフェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン
- 1, 1 ジメチル 2, 5 ピス (4 シアノフェニル) 3, <math>4 ジフェニルシラシクロペンタジエン
- 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス {2-(2-ベンゾオ キサゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシク ロペンタジエン
- 1, 1-3メチルー2, 5-2ス  $\{3-(2-4) \%$ エニル) フェニル $\{3-(2-4) \%$ フェニルシラシクロペンタジエン
- 1, 1-3メチル-2, 5-ピス  $\{4-(2-$ ベンゾフリル) フェニル $\}$  -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
- 1,  $1-\Im$ メチルー2,  $5-\Im$ ス  $\{2-(2-\ddot{\sim})$ グチアゾリル) フェニル $\}-3$ ,  $4-\Im$ フェニルシラシクロペンタジエン
- 20 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス {3-(2-ベンゾイ ミダゾリル) フェニル} -3, 4-ジフェニルシラシク ロペンタジエン
  - 1,  $1-\Im x$  チルー2,  $5-\Im x$   $\{4-(2-7)$  リル) フェニル $\{4-(2-7)$  フェニルシラシクロペンタ ジエン
  - 1, 1-3メチルー2, 5-ピス ${3-(5-$ メトキシー2-ベンゾチアゾリル)フェニル ${3-3, 4-3$ フェニルシラシクロペンタジエン
- 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(1-ナフチル) -3, 30 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
  - 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (2-メチル-1-ナフ チル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
  - 1, 1-ジメトキシー2, 5-ジ(2-ナフチル)ー
  - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
  - 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
  - 1,  $1-\Im x + \Im u 2$ ,  $5-\Im x$  ( $3-\chi + \Im u 2- \mathring x$ ) -3,  $4-\Im 7 = \Im u + 2 \Im x = 2 \Im u$   $\Im x = 2 \Im x = 2 \Im x$   $\Im x = 2 \Im x = 2 \Im x$
- 40 1, 1ージメチルー2, 5ーピス(3ーフェニルー2ーベンゾチエニル)ー3, 4ージフェニルシラシクロペンタジエン
  - 1, 1-ジメチル-2, 5-ピス (2-メチル-3-ベンプチエニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジェン
  - 1、1-ジメチル-2、5-ジ(2-ベンゾチアゾリ
  - ル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
  - 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-ベンゾオキサゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
- 50 1, 1-ジメチル-2, 5-ピス (5-メチル-2-ベ

ンゾオキサゾリル) - 3, 4 - ジフェニルシラシクロペンタジエン

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (5-フェニル-2-ベンゾチアジアゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

1, 1 - ジメチル - 2, 5 - ジ (3 - ベンゾフラニル) -3, 4 - ジフェニルシラシクロペンタジエン

1,  $1-\Im$ メチルー2,  $5-\Im$ ス(3,  $4-\Im$ フルオロフェニル) -3,  $4-\Im$ フェニルシラシクロペンタジエン

1,  $1-\Im$ メチルー2, 5-ピス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2, 3, 4, 5, 6 -ペンタフルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラ シクロペンタジエン

5, 5'-ジプロモ-1, 1, 1', 1'-テトラエチル-3, 3', 4, 4'-テトラフェニル-2, 2'-ビシロール

5, 5'-ジメチル-1, 1, 1', 1'-テトラエチ 20 ル-3, 3', 4, 4'-テトラフェニル-2, 2'-

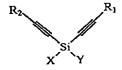
tBuMe<sub>2</sub>SiO———OSiMe<sub>2</sub>tBu

tBuMe<sub>2</sub>SiO——OSiMe<sub>2</sub>tBu

Si Ph Ph Ph Ph

【0015】本発明で用いられるシラシクロペンタジエン誘導体は、例えば、以下の製造法により得ることがで 30きる。すなわち、一般式[化7]

[0016] [化7]



【0017】(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、ア 40ルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環を示すか、若しくはXとYが結合して飽和または不飽和の環を形成しており、R,及びR。は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換若しくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アソ基、アルキルカルボニルオキ 50

ピシロール

5, 5'''-ジプロモー1, 1, 1', 1', 1', 1'', 1'', 1'', 1''', 1''' ーオクタエチルー

8

3, 3', 3'', 3''', 4, 4', 4'',

4'''-オクタフェニルー2,2':5',2'':

5'', 2'''-クォーターシロール

9,9'-シラスピロビフルオレン

9,9-ジフェニルー9-シラフルオレン

9,9-ジナフチル-9-シラフルオレン

10 【0011】 [化5] で表される化合物 (TTSTT) 【0012】

【化5】

tBuMe<sub>2</sub>SiO—OSiMe<sub>2</sub>tBu

Si Ph

【0013】[化6]で表される化合物

0 [0014]

【化6】

シ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフィニル基、スリファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基若しくはシアノ基を示すか、置換若しくは無置換の環が縮合しても良い。)で表されるアセチレン誘導体にアルカリ金属錯体を反応させ、続いて一般式[化8]

0 [0018]

【化8】



【0019】(式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、ターシャリープチル基若しくはアリール基を示す。]で表されるシラン誘導体を反応させ、さらに続いて、塩化亜鉛あるいは塩化亜鉛錯体を反応させることによって、一般式[化9]

[0020]

【化9】

$$R_2$$
 $A$ 
 $X$ 
 $S$ 
 $Y$ 

【0021】(式中、Aは、ハロゲン化亜鉛若しくはハ ロゲン化亜鉛錯体を示し、X及びYは、それぞれ独立に 炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素 基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオ キシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しく は無置換のヘテロ環を示すか、XとYが結合して飽和ま たは不飽和の環を形成しており、R、及びR2は、それ ぞれ独立に水素、ハロゲン、置換若しくは無置換の炭素 数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリール オキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアル コキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリール カルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキ シカルポニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ 基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニ ルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スル フィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル 基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケ ニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロ ソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート 基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシ アネート基若しくはシアノ基を示すか、置換若しくは無 置換の環が縮合しても良い。) で表される反応性シラシ クロペンタジエン誘導体が得られる。

【0022】ここで用いられるアセチレン誘導体に付く 置換基としては、アルカリ金属錯体とアセチレンとの反 30 応を阻害しにくいものが良く、特に好ましくはアルカリ 金属錯体に対して不活性なものが好ましい。用いられる アルカリ金属錯体としては、例えば、リチウムナフタレ ニド、ナトリウムナフタレニド、カリウムナフタレニ ド、リチウム4、4'ージターシャリープチルー2; 2'-ビフェニリドあるいはリチウム(N、N-ジメチ ルアミノ) ナフタレニドなどがあげられる。用いられる 溶媒としては、アルカリ金属あるいはアルカリ金属錯体 に不活性なものなら特に制限はなく、通常、エーテルあ るいはテトラヒドロフランのようなエーテル系の溶媒が 40 用いられる。続いて使用されるシラン誘導体の置換基と しては、嵩高いものが好ましく、具体的にはターシャリ ープチルジフェニルクロロシランあるいはジターシャリ ープチルフェニルクロロシランなどがあげられる。 さら に続いて用いられる塩化亜鉛あるいは塩化亜鉛の錯体と しては、塩化亜鉛の固体を直接用いるか、塩化亜鉛のエ ーテル溶液を使用するか、あるいは塩化亜鉛のテトラメ チルエチレンジアミン錯体などがあげられる。これらの 塩化亜鉛類は、十分に乾燥していることが好ましく、水 分が多いと目的物が得られ難くなる。この一連の反応

10

は、不活性気流中で行うことが好ましく、アルゴンガス が使われる。このようにして得られた反応性シラシクロ ペンタジエン誘導体に触媒の存在下、一般式[化10] [0023] 【化10】

RX

【0024】(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表 し、Rは、ハロゲン、置換若しくは無置換の炭素数1か ら6までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、アル キルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシ カルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルフィ ニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、 アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基若しくはアルキ ニル基を示す。) で表されるハロゲン化物を反応させる ことによって、本発明で用いられるシラシクロペンタジ エン誘導体を得ることができる。

【0025】ここで用いられる触媒としては、テトラキ ストリフェニルフォスフィンパラジウムあるいはジクロ ロビストリフェニルフォスフィンパラジウムなどのパラ ジウム触媒があげられる。一連の反応の各段階におい て、反応温度に特に制限はないが、アルカリ金属錯体、 シラン誘導体及び塩化亜鉛等を加え撹拌する際には、室 温以下が好ましく、通常0℃以下で行われる。ハロゲン 化物を加えた後の反応温度は、室温以上が好ましく、通 常、溶媒にテトラヒドロフランを用いた場合には還流下 で行われる。反応時間においても特に制限はなく、アル カリ金属錯体、シラン誘導体及び塩化亜鉛等を加え撹拌 する際には、数分から数時間の間が望ましい。ハロゲン 化物を加えた後の反応は、NMRあるいはクロマトグラ フィー等の一般的な分析手段により反応を追跡し、反応 の終点を決定すればよい。

【0026】本発明で用いられる化合物において、シラ シクロペンタジエン環にベンゼン環が縮合している場合 には、上記製造法とは異なる方法が用いられる。これま でに知られている公知の方法であるなら特に制限はない が、例えば以下の方法がある。すなわち、一般式[化1 1]

[0027]

【化11】

50

$$R_{7}$$
 $R_{8}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{9}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 

【0028】(式中、Xは、塩素、臭素若しくはヨウ素 を表し、R<sub>1</sub>からR<sub>8</sub>は、それぞれ独立に炭素数1から 6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ 基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、フッ 素、水素、置換若しくは無置換のアリール基、置換若し くは無置換のヘテロ環、シアノ基、隣接している場合に

30

は、飽和または不飽和の環を形成している。)で表され る2,2'-ジハロゲノピフェニル誘導体にアルカリ金 属、アルカリ土類金属あるいはアルカリ金属錯体を作用 させ、これに一般式[化12]

[0029] 【化12】

#### XYSiClz

【0030】(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素 数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、ア ルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ 基、置換若しくは無置換のアリール基、置換あるいは無 置換のヘテロ環を示すか、XとYが結合して飽和または 不飽和の環を形成している。)で表されるジクロロシラ ン誘導体を反応させることによって、本発明で用いられ るシラシクロペンタジエン誘導体を得ることができる。 【0031】ここで用いられる金属としては、リチウ ム、ナトリウム、マグネシウムあるいはカリウム等があ げられ、金属錯体としては、ノルマルプチルリチウム、 ターシャリープチルリチウムあるいはフェニルリチウム 等があげられる。用いられる2,2'ージハロゲノビフ エニル誘導体の置換基としては、アルカリ金属、アルカ リ土類金属あるいはアルカリ金属錯体に、この反応条件 下不活性なものなら特に制限はない。アルカリ金属、ア ルカリ土類金属あるいはアルカリ金属錯体を作用させる 時の反応温度についても特に制限はなく、通常、0℃以 下で行われる。ただし、反応性の高いシアノ基のような 置換基が存在している時には低い温度が好ましく、通 常、-70℃以下で行われる。用いられる反応溶媒とし ては、アルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルカ リ金属錯体に不活性なものなら特に制限はなく、通常、 エーテルあるいはテトラヒドロフランのようなエーテル 系の溶媒が用いられる。

【0032】このようにして得られた本発明で用いられ るシラシクロペンタジエン誘導体のケイ素上に付く置換 基としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル 基、イソプロピル基、シクロペンチル基、あるいはター シャリープチル基のようなアルキル基、ピニル基、アリ ル基、プテニル基あるいはスチリル基のようなアルケニ ル基、エチニル基、プロパギル基あるいはフェニルアセ チニル基のようなアルキニル基、メトキシ基、エトキシ 40 基、イソプロポキシ基あるいはターシャリープトキシ基 のようなアルコキシ基、ビニルオキシ基あるいはアリル オキシ基のようなアルケニルオキシ基、エチニルオキシ 基あるいはフェニルアセチルオキシ基のようなアルキニ ルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル 基、ピフェニル基、トルイル基、ピレニル基、ペリレニ ル基、アニシル基、ターフェニル基あるいはフェナンス レニル基等のアリール基、ヒドロフリル基、ヒドロピレ ニル基、ジオキサニル基、チエニル基、フリル基、オキ サゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チア 50

12

ジアゾリル基、アクリジニル基、キノリル基、キノキサ ロイル基、フェナンスロリル基、ベンゾチエニル基、ベ ンゾチアゾリル基、インドリル基、シラシクロペンタジ エニル基あるいはピリジル基等のヘテロ環等があげられ る。さらに、これらの置換基がお互いに任意の場所で結 合してスピロ環を形成していても良い。

【0033】シラシクロペンタジエン環の炭素上に付く 置換基としては、水素、フッ素あるいは塩素等のハロゲ ン、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプ 10 ロピル基、シクロペンチル基、あるいはターシャリーブ チル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基、プテ ニル基あるいはスチリル基のようなアルケニル基、エチ ニル基、プロパギル基あるいはフェニルアセチニル基の ようなアルキニル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプ ロポキシ基あるいはターシャリーブトキシ基のようなア ルコキシ基、ビニルオキシ基あるいはアリルオキシ基の ようなアルケニルオキシ基、エチニルオキシ基あるいは フェニルアセチルオキシ基のようなアルキニルオキシ 基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ピフェニルオキシ基 あるいはピレニルオキシ基のようなアリールオキシ基、 トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基あるい はペンタフルオロエトキシ基のようなパーフルオロ基、 ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基あるいはジフェニ ルアミノ基のようなアミノ基、アセチル基あるいはベン ゾイル基のようなケトン、アセトキシ基あるいはベンゾ イルオキシ基のようなエステル基、メトキシカルポニル 基、エトキシカルボニル基あるいはフェノキシカルボニ ル基のようなエステル基、メチルスルフィニル基あるい はフェニルスルフィニル基のようなスルフィニル基、ト リメチルシリル基、ジメチルターシャリープチルシリル 基、トリメトキシシリル基あるいはトリフェニルシリル 基のようなシリル基、フェニル基、ピフェニル基、ター フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル 基、トルイル基、アニシル基、フルオロフェニル基、ジ フェニルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル 基、ジエチルアミノフェニル基あるいはフェナンスレニ ル基のようなアリール基、チエニル基、フリル基、シラ シクロペンタジエニル基、オキサゾリル基、オキサジア ゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、アクリジ ニル基、キノリル基、キノキサロイル基、フェナンスロ リル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、イン ドリル基、カルパゾリル基、ピリジル基、ピロリル基、 ベンゾオキサゾリル基、ピリミジル基あるいはイミダゾ リル基等のヘテロ環、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ 基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、 イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネ ート基あるいはシアノ基等があげられる。さらに、これ らの置換基がお互いに任意の場所で結合して環を形成し ていても良い。

【0034】これらの置換基の導入方法は、シラシクロ

ペンタジエン環の形成前に導入しても良いし、シラシク ロペンタジエン環形成後に導入しても良い。本発明の有 機EL素子に用いられるシラシクロペンタジエン誘導体 は電子輸送性材料として有効であることがわかった。シ ラシクロペンタジエン環は、対応するシクロペンタジエ ン環、チオフェン環、ピロール環あるいはフラン環に比 べて、最低非占有分子軌道が低く、電子を受け取りやす い構造をしていることがアビニシオ計算によりわかっ た。これは、ジエン部分の $\pi^*$  軌道とケイ素の $\sigma^*$  軌道 との相互作用によることがわかった。しかしながら、こ 10 の理由からだけでは、有機EL素子の電子輸送材料とし て優れているかどうかは判断できない。シラシクロペン タジエン環の構造も電子輸送性に効果を与えていること が考えられる。また、特開平6-325871に示され ている有機シラン化合物に比べ、本発明の化合物は、有 機EL素子の電子輸送材料として優れることがわかっ た。これは、シラシクロペンタジエン環の導入が大きく 影響していると考えられる。さらに、これらのシラシク ロペンタジエン誘導体は、それ自身強い蛍光を示すので EL素子の発光材料としても有用である。例えば、1, 1-ジメチル-2,5-ビス(3-フルオロフェニル) -3,4-ジフェニルシラシクロペンタジエンは青色に 発光し、1,1-ジメチル-2,5-ビス(3-メチル フェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエ ンは緑色に発光し、TTSTTは赤色に発光する。

【0035】本発明のEL素子の構成は、各種の態様が あるが、基本的には一対の電極(陽極と陰極)間に、前 記シラシクロペンタジエン誘導体を挟持した構成とし、 これに必要に応じて、正孔輸送材料、発光材料および電 子輸送材料を加えるか、別の層として積層すればよい。 具体例としては、陽極/シラシクロペンタジエン誘導体 層/陰極、陽極/正孔輸送層/シラシクロペンタジエン 誘導体層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/シラシク ロペンタジエン誘導体層/陰極、陽極/正孔輸送材料+ 発光材料+シラシクロペンタジエン誘導体層/陰極など が挙げられる。

【0036】他のシラシクロペンタジエン誘導体の特殊 な使用法として、正孔阻止材料への適用がある。正孔阻 止材料とは、電子と正孔の2つの電荷のうち電子のみを 輸送し、正孔を伝達しない若しくは伝達し難い材料のこ とである。本発明で用いられるシラシクロペンタジエン 誘導体は、電子を優先的若しくは選択的に輸送するの で、本発明の有機EL素子の他の具体例として、陽極/ 正孔輸送層/シラシクロペンタジエン誘導体層/電子輸 送層/陰極等があげられる。この場合、発光するのは、 正孔輸送層あるいはシラシクロペンタジエン誘導体層に なる。特に、このような正孔阻止の効果を出すシラシク ロペンタジエン誘導体としては、発光波長の短いものが あげられる。例えば、9,9'-シラスピロピフルオレ ン等があげられる。この9,9'-シラスピロピフルオ 50 に各種の態様があるが、正孔輸送層を設けると発光効率

レンを正孔阻止層に、TPDを正孔輸送層に、8-ヒド ロキシキノリンアルミニウム(Alq)を電子輸送層に 用いた素子においては、その発光は、TPDの発光に由 来する紫色のものしか見られず、非常に優れた正孔阻止 能を有する。このようにTPDが発光する素子として は、Kidoらによるトリアゾール誘導体を用いた素子があ るが完全ではなかった (Science, 267, 1332(1995))。さ らに特殊な例として、本発明で用いられるシラシクロペ ンタジエン誘導体層を発光層若しくは電子輸送性発光層 として使用できる。この場合の素子の構成は、陽極/正 孔輸送層/ (シラシクロペンタジエン誘導体+電子輸送 材料) 層/陰極等があげられる。

【0037】本発明の素子は、いずれも基板に支持され ていることが好ましく、該基板に付いては特に制限はな く、従来EL素子に慣用されているもの、例えばガラ ス、透明プラスチック、導電性高分子あるいは石英など から成るものを用いることができる。本発明で使用され る各層は、例えば蒸着法、塗布法等の公知の方法によっ て、薄膜化する事により形成することができる。このよ うにして形成された各層の薄膜の厚みについては特に制 限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常 2 nmないし5000nmの範囲で選定される。

【0038】本発明のEL素子における陽極としては、 仕事関数の大きい(4 e V以上)金属、合金、電気伝導 性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好 ましく用いられる。このような電極物質の具体例として はAuなどの金属、CuI、ITO、SnO2、ZnO などの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これら の電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、 薄膜を形成させることにより作製することができる。こ の電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%よ り大きくすることが望ましく、また、電極としてのシー ト抵抗は数百Ω/square以下が好ましい。さらに膜厚は 材料にもよるが、通常10nmないし1μm、好ましく は10~200nmの範囲で選ばれる。

【0039】一方、陰極としては、仕事関数の小さい (4.3 e V以下) 金属、合金、電気伝導性化合物及び これらの混合物を電極物質とするものが用いられる。こ のような電極物質の具体例としては、カルシウム、マグ ネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム合 金、リチウム合金、アルミニウム合金、アルミニウム/ リチウム混合物、マグネシウム/銀混合物、インジウム などが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着 やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させる ことにより、作製することができる。また、電極として のシート抵抗は数百Ω/square以下が好ましく、膜厚は 通常10nmないし $1\mu$ m、好ましくは $50\sim200$ n mの範囲で選ばれる。

【0040】本発明のEL素子の構成は、前記したよう

が向上する。正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば、104~106 V/cmの電界印加時に、少なくとも10~6cm²/V・秒以上の正孔移動度をもつものが好適である。このような正孔輸送材料については、前記の好ましい性質を有する物であれば特に制限はなく、従来、光導電材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意 10のものを選択して用いることができる。

【0041】該正孔輸送材料としては、例えばカルバゾール誘導体(N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなど)、トリアリールアミン誘導体(TPD、芳香族第3級アミンを主鎖あるいは側鎖に持つポリマー、1,1ーピス(4ージーpートリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N'ージフェニルーN,N'ージナフチルー4,4'ージアミノピフェニルなど)、フタロシアニン誘導体(無金属、銅フタロシアニンなど)、ポリシランなどが挙げられる。本発明のEL素子における電子を輸送する層において、複数の電子輸送材料を使用する場合は、該シラシクロペンタジエン誘導体ばかりでなく、他の電子輸送材料を用いても良い。このような電子輸送材料について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いる事ができる。該電子輸送材料の好ましい例としては、

[0042]

【化13】

などのジフェニルキノン誘導体(電子写真学会誌、30,3 (1991)などに記載のもの)、あるいは

【化14】

【化15】

【0043】などの化合物(J.Apply.Phys.,27,269(198 8) などに記載のもの) や、オキサジアゾール誘導体 (前記文献、Jpn.J.Appl.Phys.,27,L713(1988)、アプラ 50 イドフィジックスレター(Appl. Phys. Lett.), 55, 1489(19 89) などに記載のもの)、チオフェン誘導体(特開平4-21286号公報などに記載のもの)、トリアゾール誘導体(Jpn. J. Appl. Phys., 32, L917(1993)などに記載のもの)、チアジアゾール誘導体(第43回高分子学会予稿集、III P1a007などに記載のもの)、オキシン誘導体の金属錯体(電子情報通信学会技術研究報告、92(311), 43(1992)などに記載のもの)、キノキサリン誘導体のポリマー(Jpn. J. Appl. Phys., 33, L250(1994)などに記載のもの)、フェナントロリン誘導体(第43回高分子討論会予稿集、14J07などに記載のもの)などを挙げることができる。

【0044】本発明に用いる発光材料には、高分子学会 編高分子機能材料シリーズ"光機能材料"、共立出版 (1991)、P236に記載されているような昼光蛍 光材料、蛍光増白剤、レーザー色素、有機シンチレー タ、各種の蛍光分析試薬などの公知の発光材料を用いる ことができるが、具体的には、アントラセン、フェナン トレン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、ルブ レン、キナクリドンなどの多環縮合化合物、クオーター フェニルなどのオリゴフェニレン系化合物、1,4-ビ ス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1、4-ビス(4 ーメチルスチリル)ベンゼン、1,4ービス(4ーメチ ルー5-フェニルー2-オキザゾリル)ベンゼン、1、 4-ビス(5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼ ン、2、5ーピス(5ーターシャリープチルー2ーベン ズオキサゾリル)チオフェン、1,4-ジフェニルー 1, 3-ブタジエン、1, 6-ジフェニル-1, 3, 5 -ヘキサトリエン、1,1,4,4-テトラフェニルー 30 1, 3-プタジエンなどの液体シンチレーション用シン チレータ、特開昭63-264692号公報記載のオキ シン誘導体の金属錯体、クマリン染料、ジシアノメチレ ンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、ポリ メチン染料、オキソベンズアントラセン染料、キサンテ ン染料、カルポスチリル染料およびペリレン染料、独国 特許2534713公報に記載のオキサジン系化合物、 第40回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、114 6 (1993) に記載のスチルベン誘導体および特開平 4-363891号公報記載のオキサジアゾール系化合 40 物が好ましい。また、本発明に記載されているシラシク ロペンタジエン誘導体を用いても良い。

【0045】本発明のEL素子を作製する好適な方法の例を次の構成の素子について説明する。陽極/該シラシクロペンタジエン誘導体層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上にシラシクロペンタジエン誘導体の薄膜を形成させる。薄膜化の方法として

30

40

は、例えば、浸漬塗工法、スピンコート法、キャスト 法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、不 純物が混ざり難くかつピンホールが生成しにくいなどの 点から蒸着法が好ましい。次に、このシラシクロペンタ ジエン誘導体層の形成後、その上に陰極用物質からなる 薄膜を、1μm以下、例えば蒸着やスパッタリング等の 方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の EL素子が得られる。なお、このEL素子の作製におい ては、作製順序を逆にして、陰極、該シラシクロペンタ ジエン誘導体層、陽極の順に作製することも可能であ る。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印 加する場合には、電圧3~40V程度を印加すると、発 光が透明または半透明の電極側より観測できる。さら に、交流電圧を印加することによっても発光する。なお 印加する交流の波形は任意でよい。

#### [0046]

【実施例】以下に実施例にて本発明を具体的に説明する が、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。 【0047】実施例1

25mm×75mm×1. 1mmのガラス基板上にIT 20 ○を蒸着法にて50nmの厚さで製膜したもの(東京三 容真空(株)製)を透明支持基板とした。このm明支持 基板を市販の蒸着装置(真空機工(株)製)の基板ホル ダーに固定し、石英製のるつぼにTPDをいれ、別のる つぼに1-アリル-1,2,3,4,5-ペンタフェニ ルシラシクロペンタジエン(APS)を入れて真空槽を 1×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した。TPD入りのるつぼを加 熱し、膜厚50nmになるようにTPDを蒸着した。こ の上に、APS入りのるつぼを加熱して、膜厚50nm になるようにAPSを蒸着した。蒸着速度は0.1~ 2 n m/秒であった。その後真空槽を2×10<sup>-4</sup>P aまで減圧してから、グラファイト製のるつぼから、マ グネシウムを1.2~2.4 nm/秒の蒸着速度で、同 時にもう一方のるつぼから銀を0.1~0.2nm/秒 の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の 混合金属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対 向電極とし、素子を形成した。IT〇電極を陽極、マグ ネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子 に、直流電圧17Vを印加すると約100mA/cm<sup>2</sup> の電流が流れ、600cd/m²の緑色の発光を得た。 発光波長は503nmであった。

#### 【0048】実施例2

実施例1で用いたAPSを1-ヒドロキシ-1.2. 3, 4, 5-ペンタフェニルシラシクロペンタジエンに 代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素 子に、直流電圧17Vを印加すると約300mA/cm 2 の電流が流れ、500cd/m2 の緑色の発光を得 た。発光波長は516nmであった。

#### 【0049】実施例3

実施例1で用いたAPSを1,1ージメチルー2,5ー、50 クロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作

18

ピス(3-メチルフェニル)-3,4-ジフェニルシラ シクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を 作成した。得られた素子に、直流電圧13Vを印加する と約800mA/cm<sup>2</sup> の電流が流れ、1000cd/ m²の青緑色の発光を得た。発光波長は488nmであ った。

#### 【0050】実施例4

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (3-トリフルオロメチルフェニル) -3, 4-ジ フェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な 方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 4 V を印加すると電流が流れ、緑色の発光を得た。

#### 【0051】実施例5

実施例1で用いたAPSを1、1-ジメチル-2、5-ピス(3-ピリジル)-3,4-ジフェニルシラシクロ ペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成し た。得られた素子に、直流電圧4 Vを印加すると電流が 流れ、緑色の発光を得た。

#### 【0052】実施例6

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジメチル-2, 5-ピス(2-ピリジル)-3,4-ジフェニルシラシクロ ペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成し た。得られた素子に、直流電圧9Vを印加すると約10 0mA/cm²の電流が流れ、約500cd/m²·の緑 色の発光を得た。

#### 【0053】 実施例7

実施例1で用いたAPSを1-メチル-1-フェニルー 2, 5-ビス(3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシ ラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子 を作成した。得られた素子に、直流電圧10Vを印加す ると約300mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、約900cd /m²の緑色の発光を得た。

#### 【0054】実施例8

実施例1で用いたAPSを1、1-ジイソプロピルー 2, 5ーピス(3ーピリジル)-3, 4ージフェニルシ ラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子 を作成した。得られた素子に、直流電圧11Vを印加す ると約100mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、約200cd /m²の緑色の発光を得た。

#### 【0055】実施例9

実施例1で用いたAPSを1、1-ジメチル-2、5-ピス(2-チエニル)-3,4-ジフェニルシラシクロ ペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成し た。得られた素子に、直流電圧3.5 Vを印加すると約 30mA/cm²の電流が流れ、約30cd/m²の緑 色の発光を得た。

#### 【0056】実施例10

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジイソプロルー2, 5-ピス(2-チエニル)-3,4-ジフェニルシラシ 成した。得られた素子に、直流電圧3.5 Vを印加する と電流が流れ、黄緑色の発光を得た。

#### 【0057】実施例11

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (5-ターシャリープチルジフェニルシリル-2-チエニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧12. 5 V を印加すると約6 0 0 m A/c  $m^2$  の電流が流れ、約2 0 0 0 c d/ $m^2$  の黄緑色の発光を得た。発光波長は5 5 1 n m であった。

#### 【0058】実施例12

実施例1で用いたAPSをTTSTTに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧4Vを印加すると約10 mA/c m²の電流が流れ、約1c d/m²の橙色の発光を得た。

# 【0059】実施例13

実施例1で用いたAPSを9, 9'-シラスピロビフルオレンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧13Vを印加すると約300m A/c  $m^2$  の電流が流れ、約50c  $d/m^2$  の紫色の発 20光を得た。発光スペクトルは、TPD蒸着膜の蛍光スペクトルと完全に一致し、発光波長は405nmであった。

#### 【0060】実施例14

実施例1で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダ ーに固定し、石英製のるつぼにTPD、別のるつぼにA PS、もう1つのるつぼに4, 4'-ビス(2, 2-ジ フェニルビニル) ビフェニル (DPVBi) を入れて真 空槽を1×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した。TPD入りのるつ ぼを加熱し、膜厚50nmになるようにTPDを蒸着し 30 た。この上に、DPVBi入りのるつぼを加熱して膜厚 20nmになるようにDPVBiを蒸着し、さらに、こ の上にAPS入りのるつぼを加熱して膜厚50nmにな るようにAPSを蒸着した。蒸着速度は0.1~0.2 nm/秒であった。その後真空槽を2×10<sup>-4</sup>Paまで 減圧してから、グラファイト製のるつぼから、マグネシ ウムを1. 2~2. 4 n m/秒の蒸着速度で、同時にも う一方のるつぼから銀を0.1~0.2nm/秒の蒸着 速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金 属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対向電極 40 とし、素子を形成した。IT〇電極を陽極、マグネシウ ムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流 電圧を印加すると電流が流れ青色の発光を得た。発光ス ペクトルはDPVBiの蒸着膜の蛍光スペクトルと一致 した。

# 【0061】 実施例15

実施例14で用いたAPSをTTSTTに代えた以外は 同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電 圧9.5Vを印加すると約100mA/cm²の電流が 流れ青色の発光を得た。 【0062】 実施例16

20

#### 【0063】実施例17

実施例14で用いたAPSを1,1-ジメチル-2,5 10 ーピス(3ーピリジル)-3,4ージフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧7Vを印加すると約100mA/cm²の電流が流れ青色の発光を得た。

#### 【0064】実施例18

実施例14で用いたAPSを1,2-ビス(9-メチルージベンゾシラシクロペンタジエニル)エタンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ青色の発光を得た。

#### 【0065】実施例19

実施例1で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダ ーに固定し、石英製のるつぼにTPD、別のるつぼにT TSTT、もう1つのるつぼにAlqを入れて真空槽を 1×10⁻⁴Paまで減圧した。TPD入りのるつぼを加 熱し、膜厚50nmになるようにTPDを蒸着した。こ の上に、TTSTTとAlaのるつぼを共に加熱して膜 厚50nmになるように蒸着した。Alqの蒸着速度は 0. 1~0. 2 nm/秒であり、TTSTTのそれはA 1 qの100分の1であった。その後真空槽を2×10 -4Paまで減圧してから、グラファイト製のるつぼか ら、マグネシウムを1.2~2.4 nm/秒の蒸着速度 で、同時にもう一方のるつぼから銀を $0.1 \sim 0.2n$ m/秒の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウム と銀の混合金属電極を発光層の上に200nm積層蒸着 して対向電極とし、素子を形成した。IT〇電極を陽 極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られ た素子に、直流電圧11Vを印加すると約900mA/ c m² の電流が流れ約2000c d/m² の黄橙色の 発光を得た。

#### 【0066】実施例20

実施例18のTTSTTの蒸着速度をAlqの100分の3に代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧12Vを印加すると約900mA/cm²の電流が流れ約12000cd/m²の赤橙色の発光を得た。この素子は300時間駆動後にも同じ赤橙色の発光が見られた。

#### 【0067】実施例21

実施例18で用いたTTSTTを1, 1-ジイソプロル -2, 5-ビス(2-チエニル)-3, 4-ジフェニル シラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素 50 子を作成した。得られた素子に、直流電圧10Vを印加 すると約500mA/cm<sup>2</sup> の電流が流れ約8000c d/m²の黄色の発光を得た。

#### 【0068】実施例22

実施例1で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダ 一に固定し、石英製のるつぼにTTSTTを入れて真空 槽を1×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した。TTSTT入りのる つぼを加熱し、膜厚100nmになるようにTTSTT を蒸着した。蒸着速度は0.1~0.2 nm/秒であっ た。その後真空槽を2×10<sup>-4</sup>Paまで減圧してから、 グラファイト製のるつぼから、マグネシウムを1.2~10 2. 4 nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぼ から銀を0.1~0.2 nm/秒の蒸着速度で蒸着し た。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光 層の上に200nm積層蒸着して対向電極とし、素子を 形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合 電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加す ると電流が流れ赤橙色の発光を得た。

#### 【0069】実施例23

実施例1で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダ ーに固定し、石英製のるつぼにTPD、別のるつぼにT 20 TSTT、もう1つのるつぼにAlqを入れて真空槽を 1×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した。TPD入りのるつぼを加 熱し、膜厚50nmになるように蒸着した。この上に、 TTSTT入りのるつぼを加熱して膜厚10nmになる ように蒸着し、さらにAlqのるつぼを加熱して膜厚2 0 nmになるように蒸着した。蒸着速度は0.  $1 \sim 0$ . 2 nm/秒であった。その後真空槽を2×10<sup>-4</sup>Paま で減圧してから、グラファイト製のるつぼから、マグネ シウムを1.2~2.4nm/秒の蒸着速度で、同時に もう一方のるつぼから銀を0.1~0.2 nm/秒の蒸 30 着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合 金属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対向電 極とし、素子を形成した。IT〇電極を陽極、マグネシ ウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直 流電圧を印加すると電流が流れ赤橙色の発光を得た。

#### 【0070】実施例24

実施例1で用いた透明支持基板を市販のスピンナー(協 栄セミコンダクター(株)製)に固定し、ポリビニルカ ルパゾール50重量部、9、9'ーシラスピロビフルオ レン50重量部を1,2-ジクロロエタンに溶解したも 40 のを5000rpmで塗布した。その後、この基板を1 0<sup>-1</sup>Paの減圧下50℃にて乾燥後、蒸着装置の基板ホ ルダーに固定した。その後真空槽を2×10<sup>-4</sup>Paまで 減圧してから、グラファイト製のるつぼから、マグネシ ウムを1. 2~2. 4 n m/秒の蒸着速度で、同時にも う一方のるつぼから銀を0.1~0.2nm/秒の蒸着 速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金 属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対向電極 とし、素子を形成した。IT〇電極を陽極、マグネシウ

22.

電圧14Vを印加すると約300mA/cm2の電流が 流れ、20cd/m²の紫色の発光を得た。

#### 【0071】実施例25

実施例24で用いたポリビニルカルバゾール50重量 部、9、9'-スピロビシラフルオレン50重量部の 1, 2-ジクロロエタン溶液に代えて、ポリビニルカル バゾール50重量部、9、9、-シラスピロピフルオレ ン50重量部、クマリン6(KODAK社製)1重量部 の1, 2-ジクロロエタン溶液を用いた以外は実施例2 3に同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直 流電圧を印加すると電流が流れ緑色の発光を得た。

#### 【0072】実施例26

実施例25で用いたクマリン6をペリレンに代えた以外 は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流 電圧を印加すると電流が流れ青色の発光を得た。

#### 【0073】実施例27

実施例25で用いたクマリン6をナイルレッドに代えた 以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、 直流電圧を印加すると電流が流れ橙色の発光を得た。

#### 【0074】実施例28

実施例14で用いたDPVBiを9、9'ーシラスピロ ビフルオレンに、APSをAIaに代えた以外は同様な 方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧12 Vを印加すると約300mA/cm²の電流が流れ、約 1200cd/m² の紫色の発光を得た。発光スペクト ルは、TPD蒸着膜の蛍光スペクトルと完全に一致し、 発光波長は405nmであった。

#### 【0075】実施例29

実施例1で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダ ーに固定し、石英製のるつぼにTPD40重量部、AP S60重量部及びクマリン6を1重量部入れて真空槽を 1×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した。このるつぼを加熱し、膜 厚100nmになるように蒸着した。蒸着速度は1~ 1. 2 nm/秒であった。その後真空槽を2×10<sup>-4</sup>P aまで減圧してから、グラファイト製のるつぼから、マ グネシウムを1.2~2.4 nm/秒の蒸着速度で、同 時にもう一方のるつぼから銀を0.1~0.2nm/秒 の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の 混合金属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対 向電極とし、素子を形成した。IT〇電極を陽極、マグ ネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子 に、直流電圧を印加すると電流が流れ緑色の発光を得 た。

#### 【0076】実施例30

実施例14で用いたAPSを1、1-ジメチル-2、5 ーピス(2-ピリジル)-3,4-ジフェニルシラシク ロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成 した。得られた素子に、直流電圧4.5 Vを印加すると 約7mA/cm²の電流が流れ、約130cd/m²の ムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流 50 背色の発光を得た。この素子の最大発光輝度は、600

0 c d/m² を超えた。

# 【0077】実施例31

実施例30で用いたDPVBiをAlqに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電 E3Vを印加すると約 $1mA/cm^2$ の電流が流れ、約 $20cd/m^2$ の緑色の発光を得た。この素子の最大発光輝度は、 $13000cd/m^2$ を超えた。

\* [0078]

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子は、電子輸送性に優れたシラシクロペンタジエン誘導体を用いているので、低電圧で高輝度な発光が得られ実用的価値が高い。これらを用いることにより、フルカラーのフラットパネルディスプレー等が作成できる。

24

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

(72) 発明者 山口 茂弘 京都府京都市左京区聖護院東町11-8